

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 24 37 917

Aktenzeichen: P 24 37 917.7

Anmeldetag: 7. 8. 74

Offenlegungstag: 19. 2. 76

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Copolymerisate auf Acrylnitrilallylhydantoinbasis

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Neukam, Theo, Dr.; Engelhard, Helmut, Dr.; Wolf, Gerhard Dieter, Dr.;  
4047 Dormagen; Bentz, Francis, Dr., 5000 Köln

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk  
Dn/Wes

- 6. AUG. 1974

## Copolymerisate auf Acrylnitril-allylhydantoinbasis

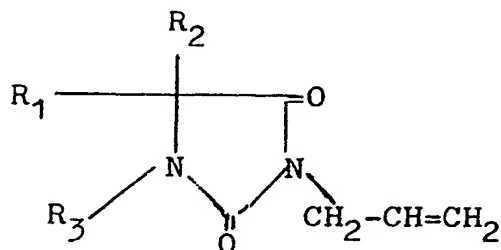
Gegenstand der Erfindung sind hochmolekulare Copolymerisate aus Acrylnitril und Derivaten des 3-Allylhydantoin, gegebenenfalls mit zusätzlichen Comonomeren, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Es wurde gefunden, daß man 3-Allylhydantoine mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere Acrylnitril, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Comonomerer, wie z.B. (Meth)-acrylsäureester, (Meth)-allylsulfonat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Gemischen dieser Comonomeren überraschenderweise in hohen Ausbeuten zu Polymeren mit für die Faserherstellung gut geeigneten K-Werten (Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58, (1932) ) polymerisieren kann. Dies überraschte vor allem deshalb, weil Homopolymerisationen von 3-Allylhydantoin zu Polymerisaten mit Molgewichten von höchstens etwa 2000 führten. Es wurde gefunden, daß die Copolymerisation von Acrylnitril mit oder ohne anderen ungesättigten polymerisationsfähigen Verbindungen durch die Gegenwart von 3-Allylhydantoin nicht gestört wird.

Le A 15 882

609808/0555

Gegenstand der Erfindung sind demnach Copolymerisate, bestehend aus 88-99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer copolymerisierter Comonomerer und 0,1-12 Gew.% eines copolymerisierten 3-Allylhydantoinderivates der allgemeinen Formel



in der

$R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen 5 oder 6-gliedrigen Ring,

$R_3$  Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen oder einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest

darstellen.

Vorzugsweise verwendete 3-Allylhydantoinderivate sind 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 3-Allyl-5,5-diphenylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-diphenylhydantoin und 1-Phenyl-3-

allyl-5,5-dimethylhydantoin. Ganz besonders bevorzugt ist 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin.

Als weitere äthylenisch ungesättigte Comonomere können z.B. (Meth)-acrylsäureester, wie (Meth)-acrylsäuremethyl- oder äthylester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-Methylen-propandichlorid-1,3, vorzugsweise aber Vinylidenchlorid, Comonomere mit sauren oder basischen Gruppen, wie z.B. (Meth)-allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylpyridin u.a. sowie deren Salze, vorzugsweise aber Natriummethallylsulfonat verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate lassen sich für sich oder im Gemisch mit anderen Polymerisaten mittels der üblichen Techniken zu Filmen, Folien, Fasern und Fäden verarbeiten.

Die zur Polymerisation benutzten 3-Allylhydantoinderivate lassen sich auf einfache Weise durch Umsetzung des entsprechenden Hydantoins in Gegenwart einer Base in einem stark polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon mit Allylchlorid gewinnen. Als Base verwendet man vorzugsweise Alkali- und Erdalkalicarbonate, wie z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat.

Die Copolymerisation von Acrylnitril mit 3-Allylhydantoinen und gegebenenfalls in Gegenwart von anderen ungesättigten polymerisationsfähigen Verbindungen, wie mit (Meth)-acrylsäureester, (Meth)-allylsulfonat,

Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Gemischen dieser Comonomeren kann nach üblichen Verfahren sowohl in Lösung als auch in Dispersion oder Suspension erfolgen. Die Lösungspolymerisation erfolgt in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, vorzugsweise Dimethylformamid. In diesem Fall kann die Polymerisation in Gegenwart von Radikalbildnern, wie Azobisisobutyronitril durchgeführt werden.

Fällungspolymerisationen können in Verdünnungsmitteln, wie z.B. Wasser, niedrigen aliphatischen Alkoholen usw. durchgeführt werden. Bei der vorzugsweise in Wasser durchgeführten Homopolymerisation werden als Starter übliche Redoxsysteme wie Persulfat/Disulfit benutzt. Das Mengenverhältnis Oxydationsmittel zu Reduktionsmittel beträgt 12:1 bis 1:15, vorzugsweise 8:1 bis 1:12. Die Gesamtstartermenge beträgt 0,1-15 Gew.%, bezogen auf Gesamtmonomer, bevorzugt 1-10 Gew.%.

Die Polymerisation erfolgt im sauren Gebiet, vorzugsweise bei pH-Werten zwischen 1,5 und 5 und bei Temperaturen zwischen 0-90°C, vorzugsweise zwischen 20 und 55°C, wobei die Reaktionszeiten zwischen 1-22 Stunden variieren können. Das Gewichtsverhältnis Gesamtmonomer zu Verdünnungsmittel beträgt 1:2 bis 1:10, vorzugsweise 1:3 bis 1:5.

Die Isolierung der Copolymerisate erfolgt bei Fällungspolymerisationen durch Filtration, wobei der Filtration bei einigen Polymerisationen ein Ausfällen des Polymerisats, z.B. durch Zusatz einer gesättigten

5

Lösung eines starken Elektrolyten, wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Zinksulfat oder Calciumchlorid vorausgeht.

Bei Lösungspolymerisationen erfolgt die Ausfällung des Polymeren auf übliche Weise, z.B. durch Ausrühren der Polymerlösung in ein Fällungsmittel wie Wasser, niedrige aliphatische Alkohole usw. und anschließende Filtration.

Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 85 %, bezogen auf Gesamtmonomer. Die K-Werte betragen 70-100.

Aus den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellte geformte Gebilde, wie Fäden, Fasern und Folien sind schwer entflammbar bzw. schwer brennbar.

Das nach Beispiel 7 hergestellte Polymerisat wurde nach dem Trockenspinnverfahren zu Fasern versponnen, aus welchem Strickstücke gearbeitet wurden. An diesen Strickstücken vorgenommene Brennversuche ergaben folgende Werte:



DIN 53 906			
Brennzeit sec.	Brennstr. cm	Brennzeit sec.	Oxygentest $O_2 [1]$
incl. 3 sec.	max. 35 cm	incl. 15 sec.	n =
Zündzeit		Zündzeit	$\frac{O_2 [1] + N_2 [1]}{100}$
3	0,5	48	
3	0,5	49	n = 28,3
3	0,5	51	

Beurteilung: Das Material ist nach DIN 53 906 selbstverlöschend.

- +) Der Oxygentest (auch LOI, Limiting Oxygen Index, genannt) geht auf C.P. Fenimore und F.J. Martin zurück und ist u.a. publiziert in Mod.Plast. 44, 141 (1966).

#### Beispiel 1:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser gibt man 304 Gew.-Teile Vinylidenchlorid, 432 Gew.-Teile Acrylnitril, 40 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat zusammen. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt. Bei 30°C wird die Polymerisation mit Hilfe von 4 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$

Le A 15 882

-6-

7

unter  $N_2$  gestartet. Nach 3 Stunden wird mit weiteren 4 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  nachgestartet. Die Polymerisationsdauer beträgt 22 Stunden. Das ausgefallene Polymerisat wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei  $50^\circ C$  getrocknet. Ausbeute: 604 Gew.-Teile (75,5 %), K-Wert: 78,5. Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 3,07 Gew.% bestimmt.

#### Beispiel 2:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 217 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 40 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat unter  $N_2$  hinzugegeben. Mit Hilfe von Schwefelsäure wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt. Als Startersystem für die Polymerisation nimmt man 4 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$ . Die Reaktionstemperatur beträgt  $30^\circ C$ , die Anlaufzeit 6 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird mit der gleichen Menge Redoxsystem nachgestartet. Nach 22-stündiger Polymerisationszeit wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei  $50^\circ C$  beträgt die Ausbeute 569 Gew.-Teile (71 %), K-Wert: 88,5. Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 3,7 Gew.% bestimmt.

Beispiel 3:

Die Polymerisation von 486 Vol.-Teilen Acrylnitril, 250 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird mit Hilfe von 4 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  gestartet. Der pH-Wert beträgt 3,0, die Reaktionstemperatur  $30^{\circ}C$ . Es wird unter  $N_2$  gearbeitet. Nach 3 Stunden wird mit der gleichen Menge an Redoxkatalysator nachgestartet. Die Anlaufzeit der Polymerisation beträgt 15 Minuten, die Polymerisationsdauer 22 Stunden. Das Polymerisat wird durch Absaugen isoliert und mit Wasser neutral gewaschen. Im Vakuum bei  $50^{\circ}C$  wird das Polymerisat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 573 Gew.-Teile (72 %), K-Wert: 92.

Beispiel 4:

Die Copolymerisation von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 184 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 18 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird unter  $N_2$  bei  $30^{\circ}C$  und bei einem pH-Wert von 3,0 mit Hilfe von insgesamt 8 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 30 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  durchgeführt. Der pH-Wert beträgt 3,0. Nach Absaugen des Polymerisates und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Copolymerisat im Vakuum bei  $50^{\circ}C$  getrocknet. Ausbeute: 620 Gew.-Teile (77,5 %), K-Wert: 83.

Beispiel 5:

437 Vol.-Teile Acrylnitril, 250 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser aufgenommen. Mit Hilfe von Schwefelsäure wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt. Als Starter für die Polymerisation nimmt man 4 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$ . Die Anlaufzeit der Polymerisation beträgt 15 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird die Polymerisation mit der gleichen Menge Redoxkatalysator nachgestartet. Die Polymerisationsdauer beträgt 20 Stunden. Anschließend wird abgesaugt und der Rückstand mit Wasser neutral ausgewaschen. Das Copolymerisat wird bei  $50^{\circ}C$  im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 566 Gew.-Teile (71%), K-Wert: 97,5.

Beispiel 6:

Mit Hilfe von 4 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  wird die Copolymerisation von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 151 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Metallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser bei einem pH-Wert von 3,0 gestartet. Es wird unter  $N_2$  und bei  $30^{\circ}C$  gearbeitet. Nach 2 Minuten läuft die Polymerisation an. Nach etwa 2 Stunden werden weitere 4 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$  hinzugegeben. Die Aufarbeitung des Polymerisates wird wie in den vorangehenden Beispielen angegeben durchgeführt.

Ausbeute: 545 Gew.-Teile (68 %), K-Wert: 97,5

Beispiel 7:

585 Vol.-Teile Acrylnitril, 151 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 121 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser vorgelegt. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt. Es wird bei 30°C gearbeitet. Unter N<sub>2</sub> läßt man die Polymerisation mit Hilfe von 6 Gew.-Teilen K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 15 Gew.-Teilen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> starten. Die Anlaufzeit beträgt 4 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird die gleiche Menge an Redoxkatalysator hinzugegeben. Reaktionsdauer 22 Stunden. Nach Abtrennen des Polymerisates durch Absaugen wird der Rückstand in Methanol ausgerührt. Das Copolymerisat wird bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 582 Gew.-Teile (73 %), K-Wert: 81

Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 10,14 Gew.% bestimmt.

Beispiel 8:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 151 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat eingetragen. Unter N<sub>2</sub> wird die Polymerisation bei 30°C mit 6 Gew.-Teilen K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 15 Gew.-Teilen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei einem pH-Wert von 3 gestartet. Nach 3 Stunden erfolgt weitere Zugabe von 6 Gew.-Teilen K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 15 Gew.-Teilen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nach 20 Stunden wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Man trocknet das Copolymerisat bei 50°C im Vakuum.

Ausbeute: 517 Gew.-Teile (65 %), K-Wert: 97.

Le A 15 882

-10-

11

Beispiel 9:

Nach Hinzugeben von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 118 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 160 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird der pH-Wert mit Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 30°C. Durch Zusetzen von 6 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 5 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  wird die Polymerisation gestartet. Die Anlaufzeit beträgt 5 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird die Reaktion durch Hinzugeben der gleichen Menge an Katalysatoren nachgestartet. Die Polymerisationsdauer beträgt 22 Stunden. Nach dem Absaugen wird der Rückstand in Methanol aufgenommen. Es wird unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 1 Stunde wird abgesaugt und der Rückstand im Vakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 485 Gew.-Teile (61 %), K-Wert: 105.

Beispiel 10:

Nach Hinzugeben von 293 Vol.-Teilen Acrylnitril, 59 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 13 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 3500 Vol.-Teilen Wasser wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt. Bei 30°C werden unter  $N_2$  5 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$  und 10 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$  hinzugegeben. Die Anlaufzeit beträgt eine Minute. Nach etwa 3 Stunden wird die Polymerisation durch Zusatz der gleichen Menge an  $K_2S_2O_8$  und  $Na_2S_2O_5$  nachgestartet. Die Reaktionszeit beträgt 22 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt wie schon in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Ausbeute: 260 Gew.-Teile (65 %), K-Wert: 87,5.

Le A 15 882

-11-

Beispiel 11:

293 Vol.-Teile Acrylnitril, 43 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 100 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 13 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 3500 Vol.-Teilen Wasser zusammengegeben. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 3,0 wird mit Hilfe von 5 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 10 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  bei  $30^{\circ}C$  polymerisiert. Nach etwa 2 Stunden gibt man die gleiche Menge an Katalysator hinzu. Wie schon in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, wird das Polymerisat isoliert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 266 Gew.-Teile (66,5 %), K-Wert: 83,0.

Beispiel 12:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 86 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 200 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat zusammengegeben. Der pH-Wert der Reaktionslösung beträgt 3. Die Reaktionstemperatur  $30^{\circ}C$ . Nach Zusatz von 10 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 20 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  läuft die Polymerisation in einer Stunde an. Es wird unter Rühren und unter  $N_2$  gearbeitet. Nach etwa 3 Stunden gibt man zum Nachstarten 8 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$  und 16 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$  hinzu. Die Isolierung und Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie üblich.

Ausbeute: 545 Gew.-Teile (68,5 %), K-Wert: 96.

Beispiel 13:

Die Copolymerisation von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 86 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 62 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-

13

dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird mit Hilfe von 30 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 20 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  gestartet. Der pH-Wert beträgt 3,0, die Reaktionstemperatur  $30^{\circ}C$ . Man arbeitet unter Stickstoff. Nach etwa 2 Stunden wird mit Hilfe von 10 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  nachgestartet. Die Isolierung und Aufarbeitung wird wie oben angegeben durchgeführt.

Ausbeute: 522 Gew.-Teile (65,5 %), K-Wert 88,5.

Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 14,3 Gew.% bestimmt.

#### Beispiel 14:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 118 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 160 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat vorgelegt. Es wird bei einem pH-Wert von 3,0 bei einer Temperatur von  $30^{\circ}C$  und unter Stickstoff gearbeitet. Als Startersystem nimmt man 14 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$ , 28 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$ . Die Anlaufzeit der Reaktion beträgt eine Stunde, die Polymerisationsdauer 15 Stunden. Nach Absaugen und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Polymerisat bei  $50^{\circ}C$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 547 Gew.-Teile (68,5 %), K-Wert: 72,5.

#### Beispiel 15:

Nach Hinzugeben von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 151 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-di-

Le A 15 882

-13-



methyldantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird der pH-Wert mittels Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 30°C. Es wird unter Rühren und unter N<sub>2</sub> gearbeitet. Als Startersystem für die Polymerisation nimmt man 6 Gew.-Teile K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 20 Gew.-Teile Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nach 18-stündigem Rühren wird der Niederschlag abgesaugt und neutral gewaschen. Bei 50°C wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 360 Gew.-Teile (70 %), K-Wert: 80.

#### Beispiel 16:

585 Vol.-Teile Acrylnitril, 184 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser zusammengegeben. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 3,0 werden bei 30°C unter Stickstoff und unter Rühren 4 Gew.-Teile K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 16 Gew.-Teile Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hinzugefügt. Nach 15-stündiger Reaktionszeit wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Den Rückstand nimmt man in Methanol auf. Es wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, abgesaugt und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 586 Gew.-Teile (73 %), K-Wert: 83,5.

#### Beispiel 17:

Nach Hinzugeben von 387 Vol.-Teilen Acrylnitril, 250 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 160 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser und nach Einstellung des pH-Wertes auf 3,0 wird die Polymerisation unter N<sub>2</sub> in Gegenwart von 6 Gew.-Teilen K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 15 Gew.-Teilen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durchge-

15

führt. Man rührt 50 Stunden, saugt den Niederschlag ab, wäscht neutral und nimmt in Methanol auf. Nach etwa 1-stündigem Rühren und Erwärmen unter Rückfluß wird abgesaugt. Der Rückstand wird bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 557 Gew.-Teile (70 %), K-Wert: 85,5.

#### Beispiel 18:

Die Copolymerisation von 486 Vol.-Teilen Acrylnitril, 250 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat wird in 7000 Vol.-Teilen Wasser unter Stickstoff bei einer Reaktionstemperatur von 30°C und in Gegenwart von 6 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  durchgeführt. Nach 12 Stunden wird abgesaugt, der Rückstand wird neutral gewaschen und in Methanol ausgerührt. Nach dem Trocknen bei 50°C im Vakuum beträgt die Ausbeute 585 Gew.-Teile (73 %), K-Wert: 71.

#### Beispiel 19:

437 Vol.-Teile Acrylnitril, 250 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser zusammengegeben. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt. Als Starter nimmt man 6 Gew.-Teile  $K_2S_2O_8$  und 15 Gew.-Teile  $Na_2S_2O_5$ . Nach 17-stündiger Reaktionszeit wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 564 Gew.-Teile (70,5 %), K-Wert: 69,5.

16

Beispiel 20:

653 Vol.-Teile Acrylnitril, 28 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 5,8 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser vom pH-Wert 3 eingerührt. Bei 20°C startet man die Polymerisation mit 4 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 16 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$ . Die Reaktion setzt unmittelbar nach dem Start ein. Nach 6 Stunden Rühren wird das Polymerisat abgesaugt, neutral gewaschen, mit Methanol im Rückfluß behandelt, und anschließend im Vakuum bei 50°C getrocknet.  
Ausbeute: 477 Gew.-Teile (85 %), K-Wert: 86,5.

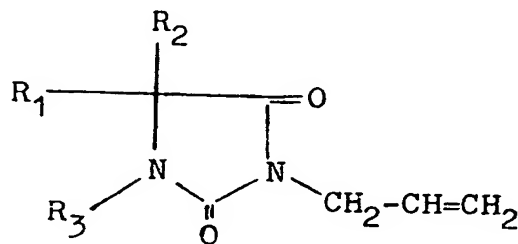
Beispiel 21:

In 9300 Vol.-Teile Wasser werden bei einem pH-Wert 70 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 782 Vol.-Teile Acrylnitril eingerührt. Nach Zugabe von 5 Gew.-Teilen  $K_2S_2O_8$  und 20 Gew.-Teilen  $Na_2S_2O_5$  springt die Polymerisationsreaktion an und ist nach 5 Stunden Rühren bei 50°C beendet. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen.  
Ausbeute: 500 Gew.-Teile (74 %), K-Wert: 75.

17

Patentansprüche

1. Copolymerisate bestehend aus 88-99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer copolymerisierter Comonomerer und 0,1-12 Gew.% eines copolymerisierten 3-Allylhydantoinderivates der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$ , die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen einen 5 oder 6-gliedrigen Ring,

$\text{R}_3$  Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen oder einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest

darstellen.

2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als copolymerisiertes 3-Allylhydantoinderivat (3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 3-Allyl-5,5-diphenylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-diphenylhydantoin und 1-Phenyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin) enthalten.
3. Copolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer Vinylidenchlorid, saure oder basische Gruppen enthaltende Vinyl- oder Acrylverbindungen oder Gemische dieser Comonomeren einpolymerisiert enthalten.
4. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer 1-11,9 Gew.% Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthalten.
5. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer 1 bis 5 Gew.% einer saure Gruppen enthaltenden Vinyl- oder Acrylverbindung einpolymerisiert enthalten.
6. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer 1 bis zu 10 Gew.% einer basische Gruppen enthaltenden Vinyl- oder Acrylverbindung einpolymerisiert enthalten.

19

7. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 5 Gew.% Natrium-Methallylsulfonat einpolymerisiert enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Acrylnitrils mit weiteren Comonomeren nach den üblichen Verfahren der Lösungspolymerisation, Dispersionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß man 88 - 99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer äthylenisch ungesättigter Comonomerer und 0,1 - 12 Gew.% eines 3-Allylhydantoinderivates der im Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel copolymerisiert.
9. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Acrylnitrils mit weiteren Comonomeren in wäßrigem Medium bei pH-Werten zwischen 1,5 bis 5 und Temperaturen zwischen 0 und 90° C in Gegenwart von Peroxy-Verbindungen und Schwefelverbindungen niedriger Oxidationsstufe als Startersystem, dadurch gekennzeichnet, daß man 88 - 99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer äthylenisch ungesättigter Comonomerer und 0,1 - 12 Gew.% eines 3-Allylhydantoinderivates der in Anspruch 1 angegebenen Formel copolymerisiert.